

تصنيع شحم تزليق لثيومي ودراسة خواصه الفيزيا - كيميائية وسلوكه الريولوجي

منال الحموي⁽¹⁾ وباسلة إبراهيم⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2012/06/11

قبل للنشر في 2013/02/25

الملخص

قمنا بتصنيع شحم تزليق لثيومي أساسه زيت أساس نفطي سوري ذو أساس صابوني مسبق وآسي (يعتمد على زيت دوار الشمس مستخدم في عمليات القلي المتكرر) بنسب مختلفة 20% و25% و30%. قمنا بدراسة بعض الخواص الفيزيا - كيميائية لأصناف الشحوم المصنعة - مقارنة بالمواصفة القياسية السورية 791/2008 باستخدام الطرائق القياسية والمتضمنة تحديد كل من - قوامية الشحم ودرجة الغرز ونقطة السقوط والحموضة الحرة (كحمض زيت) %وزناً ومقاومة الشحم للماء والتبخر عند الدرجة 90°م، تشير النتائج أن أفضل نوع هو الشحم الآتي والمسبق ذو النسبة 30%. أجريت الدراسة الريولوجية على الشحم اللثيومي في الحالة المنصهرة تحت تأثير درجات الحرارة وإجهاد القص (τ) ومعدل سرعة القص ($\dot{\gamma}$)، وذلك باستخدام مقياس اللزوجة ذي القالب الشعري، أجريت التصحيحات الضرورية للمعطيات التجريبية، ومن خلال هذه المعطيات تبين أن اللزوجة الحقيقية (η_c) تنخفض مع إزدياد معدل سرعة القص الحقيقية ($\dot{\gamma}_c$). كما تبين أن المادة المدروسة هي مادة شبيهة بالبلاستيك إذ إن ($n < 1$). قمنا بتعيين طاقة تنشيط الجريان ($E\tau$) عند إجهادات قص ثابتة من خلال دراسة تحولات اللزوجة الحقيقية (η_c) بدلالة مقلوب درجة الحرارة ($1/T$). تبين من خلال المعطيات أن العلاقة بين طاقة تنشيط الجريان وإجهاد القص هي علاقة طردية إذ تزداد مع إزدياد إجهادات القص، كما تبين أن طاقة تنشيط الجريان للشحم الآتي 30% أعلى منها للشحم المسبق 30% أي إن الشحم الآتي أكثر حساسية تجاه درجة الحرارة، ولذلك فإنه هو الأفضل من حيث الخواص الريولوجية.

الكلمات المفتاحية: الشحم اللثيومي، زيت دوار الشمس المستخدم، طاقة تنشيط الجريان، الخواص الريولوجية.

⁽¹⁾ أستاذة، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Manufacturing Lithium Grease and Study of its physical-chemical Properties and Rheological behavior

M. Al-Hamoui⁽¹⁾ and B. Ibrahim⁽¹⁾

Received 11/06/2012

Accepted 25/02/2013

ABSTRACT

We manufactured lithium lubricant grease from Syrian base Oil, we used sunflower oil (repeated frying Oil) and soap it with base oil in two way (Prior and Immediately) to form grease with different rates (20, 25, and 30%).

We studied some of the physical – chemical Properties to varieties of grease then we Compared it with Syrian standard specification 781/2008.

We used in this research standard method to identify the formula of the grease, number of penetration, Dropping point, total free acid, water resistance and evaporation class at 90 °C. The results in this research, suggest that the best type of grease is (30% Soap).

In This study the rheological Properties of lithium Lubricants were Studied using a Capillary rheometer, and the necessary corrections were performed.

The results showed that the material is a pseudo Plastic in behavior and the real Viscosity (η_c) decreases with increasing real Shear rate ($\dot{\gamma}_c$).

Also we determined the flow activation energy ($E\tau$) at constant Shear stress by studying the relationship between real viscosity (η_c) and ($1/T$). It was found that the flow activation energy increases with increasing shear stress, also it was found that the flow activation energy of Immediately lithium Lubricants 30% is higher than that of Prior lithium Lubricants 30% which confirms Immediately lithium Lubricants 30% is more sensitive to temperature. So it is the best in terms of rheological characteristics.

Key words: Lithium Lubricants, Used Sunflower oil, Flow activation energy, Rheological Properties.

⁽¹⁾ Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

تعرف شحوم التزليق بأنها منتجات غليظة القوام (خليط متوازن من زيت ومادة مغلظة) تحتوي على مركب مكثف في مادة سائلة، تتكون مركبات التكتيف الصابونية من صوابين الألمنيوم والباريوم والكالسيوم والليثيوم والصوديوم والسترونتيوم، *Strontium*، أمّا مركبات التكتيف غير الصابونية، فتتألف من مركبات غير عضوية مثل الصلصال المعدل والسياليكات الناعمة أو من مواد عضوية مثل أريلورياس *Aryloreas* وفتالوسيانين *Phthalocyanine* (الموسوعة العربية).

كما يضاف إلى الشحم بعض المواد (مواد مانعة للأكسدة والتآكل والصدأ وتحسين الأداء) بهدف تحسين خواصها وأدائها وتقليل الخواص غير المرغوب فيها (Bartels, T., et al., 2005; Sebenik, R. F., et al., 2005; Hobson, G. d., et al., 1975) انتشر إنتاج الشحوم الصابونية (90% من الإنتاج العالمي للشحوم) مع أن إنتاجها أكثر تعقيداً (إيفانوف، ك. وزملاء، 1974).

عرف الشحم الليثيوم أول مرة خلال الحرب العالمية الثانية، ثم طور على يد العالم *Eral* عام 1940 (Hobson, G. d., et al., 1975) إذ يمكن تصنيعه باستخدام أنواع واسعة ومتنوعة من الزيوت والحموض الدسمة ومن صفاته: شحم قليل التبلور ظاهرية، ويمتلك درجة سقوط عالية 200 C° ، ومقاوم للماء، ومستقر ميكانيكياً.

تصنف شحوم التزليق اعتماداً على خاصية التماسك أو القوام (درجة الاحتراق) (Grasshoff, H.D., 1976; Ships, N., 1999) واعتماداً على نوع المادة المغلظة (Hobson, G. d., et al., 1975)، أمّا خواص الشحوم ذات الأساس الصابوني فيعتمد على طبيعة المادة الدسمة (Hobson, G. d., et al., 1975) (الموسوعة العربية).

تعدّ الكثافة، واللزوجة، ونقطة السقوط، ونقطة الوميض من الخصائص الفيزيائية المهمة لمواد التشحيم (Lubricant, from Wikipedia).

تستعمل الشحوم لتشحيم مراكز الاحتكاك عندما يكون استعمال الزيوت العادية أمراً غير ممكن لعدم وجود إحكام جيد يمنع تسربها أو صعوبة ملء المراكز المراد تشحيمه بها، كما تستخدم هذه الشحوم لحماية سطح المعدن من التآكل في الهواء ولتشحيم الوصلات أو المفاصل الثابتة والمتحركة (بروسكوريكوف، ف ودرايكن، أ. 1987).

تنتج الشحوم تكنولوجياً باستخدام أجهزة الطبخ - وتختلف أجهزة الطبخ - التي تجري فيها عملية تحضير الشحوم بطريقتي التقليب والتسخين. أجهزة الطبخ يمكن أن تكون مفتوحة (تحضّر فيها الشحوم تحت الضغط الجوي) أو مغلقة بإحكام (تحضّر فيها الشحوم تحت الضغط)، وتجهز الأجهزة من النوعين بالآلات خلط ميكانيكية، ويجب تبريد الشحوم

قبل صبيها، وتتطلب التكنولوجيا إجراء تبريد الشحم بانخفاض حاد في درجات الحرارة؛ وذلك بهدف تكوين بنية غروية متينة (إيفانوف، ك وزملاء، 1974).

تعدّ دراسة الخواص الريولوجية للشحوم مطلباً أساسياً من حيث تغطية سلوك المواد وما يحدث لها من تشويه في أثناء عملية الجريان، إذ يمكن إيجاد قيم المتغيرات المؤثرة وخاصة اللزوجة الظاهرية، كما يدرس تغيّرات حالة المادة تحت تأثير عوامل خارجية في أثناء عملية الإنتاج الصناعية، التي تؤدي دوراً مهماً في إيجاد ظروف التشغيل المثلى، وقد تبين أن الخواص الريولوجية تعمل على زيادة جودة المنتج وتقليل الكلفة فضلاً عن حل كثير من المشكلات (Rheology, From Wikipedia).

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز كروماتوغرافيا غازية Shimadzu /2010.
- مقياس اللزوجة ذو القالب الشعري المعدني
- جهاز درجة الغرز Penetrometer GD-2801 C
- جهاز درجة السقوط Petrotest
- محرك مغناطيسي + سخان.

الهدف من البحث

هدفَ هذا البحث إلى تصنيع شحم لبيتومي ذي أساس صابوني مطابق للمواصفة القياسية السورية 791/2008. ثم دراسة سلوكيته في الحالة الساكنة.

شروط العمل

قمنا بتصنيع شحم تزلّيق لبيتومي ذي أساس صابوني (يعتمد على زيت دوار الشمس مستخدم في عمليات القلي المتكرر)، وحُدّد محتوى الحموض الدسمة في الزيت بإجراء تحليل كروماتوغرافي ثم حسبت قرينة التصبن من أجل معرفة كمية القلوي اللازمة لتصيينه عند استخدامه في تصنيع الشحم.

دُرست بعض الخواص الفيزيا-كيميائية لأصناف الشحوم المصنعة لمعرفة مدى مطابقتها الشحم المصنع للمواصفة القياسية السورية 791/2008.

أجريت الدراسة الريولوجية لمعرفة سلوكية الشحم المصنع عند درجات الحرارة: $15, 20, 25$ °C وتحت تأثير الضغوط الأتية: (باسكال) $P_0=(2,39.10^5; 3,12.10^5; 3,86.10^5)$

مواد البحث وطرائقه

1- التحليل الكروماتوغرافي للزيت المستخدم في عملية التصبن

استر الزيت المستخدم على شكل الإستر الميتيلي (Anonymous, 1990)، وحلّل بواسطة جهاز GC من نوع (Shimadzu /2010) في درجة حرارة ثابتة Isotherm:

- العمود (Trwax): شعري طوله 30 m.

- المكشاف: مكشاف التآين باللهب (FID)، ودرجة حرارته 280°C.

- الغاز الحامل هو الأزوت، بتدفق 30-40 ml/min.

أُبقى العمود في درجة حرارة 190°م مدة نصف ساعة، ثم حُقنت العينات (0.5 ميكرو ليتر) من خلال المكان المخصص (درجة حرارة الحقن 250°C).

2- دراسة بعض الثوابت الكيميائية

يُمكن بالاعتماد على نتائج التحليل الكروماتوغرافي الأكثر وثوقية أن نعيّن كلاً من قرينة التصبن وقرينة اليود. (الخالد، يحيى 2010).

حساب قرينة التصبن

حُسبت كمية هيدروكسيد البوتاسيوم بالميلي غرام اللازمة لتصبن 1 غرام من الغليسيريدي الثلاثي الوسطي، وذلك على اعتبار أنّ المادة الدسمة مؤلفة بكاملها من الغليسيريديات الثلاثية، وحُسبت قرينة التصبن وفق العلاقة الآتية:

$$\text{قرينة التصبن} = \frac{1000 \times 56.1 \times 3}{3 \times (\text{الوزن الجزيئي الوسطي للحمض الدسم} - 1) + 41}$$

حساب قرينة اليود

حُسبت كتلة الحموض الدسمة في 100غ من الزيت بعد حساب الوزن الجزيئي الوسطي للغليسيريدي الثلاثي، ثم حُسبت كتلة الحموض الدسمة غير المشبعة في 100غ من الزيت، ومن ثمّ فإنّ كتلة اليود التي يُمكن تثبيتها على هذه الحموض = قرينة اليود.

حساب قرينة الحموضة (الخالد، يحيى 2010)

تكون الحموضة مقدرة كحمض الزيت %، يلزم لمعايرتها مادة قلوية (تحسب كمية القلوي اللازمة للمعايرة)، ومنها تُقدر الحموضة كحمض الزيت.

$$X (\%) = \frac{N \cdot V \cdot 282.100}{1000 \cdot W}$$

3- تصنيع شحم تزليق لبيتومي (صابوني آني ومسبق) أساسه زيت أساس نفطي

الشحم الآني: نضع في بيشر (15% من النسبة الكلية اللازمة) من زيت الأساس النفطي ونضيف إليه زيت القلي المراد تصبينه (بالنسب المختلفة 20% و25% و30%)،

نسخن إلى الدرجة C^0 85 مع التحريك حتى التجانس، بعدها يضاف محلول هيدروكسيد الليتيوم اللازم بتركيز 10% من أجل إجراء عملية التصبن، ثم ننتظر مدة نصف ساعة، ترفع درجة الحرارة إلى C^0 100 ومنتظر مدة ساعة ونصف ثم نبدأ بإضافة ما تبقى من زيت الأساس مع التحريك المستمر والتسخين، ترفع درجة الحرارة حتى C^0 150 ونستمر بالتسخين والتحريك مدة 4 ساعات، وعندما يتجانس الخليط يجري التبريد إلى درجة حرارة الغرفة، وبعدها يُختبر الشحم الناتج.

الشحم المسبق: يحضر الصابون الليتيومي مسبقاً ونجففه ونحوه إلى مسحوق، نضع في بيشر (15% من النسبة الكلية اللازمة) من زيت الأساس النفطي، ونضيف إليه الصابون المحضر سابقاً (بالنسب المختلفة 20% و 25% و 30%) مع التحريك حتى التجانس عند الدرجة C^0 50، ترفع درجة الحرارة إلى C^0 100 ومنتظر مدة نصف ساعة ثم نبدأ بإضافة ما تبقى من زيت الأساس مع التحريك المستمر والتسخين، ترفع درجة الحرارة حتى C^0 150 ونستمر بالتسخين والتحريك مدة 4 ساعات، وعندما يتجانس الخليط يُبرّد إلى درجة حرارة الغرفة، وبعدها يُختبر الشحم الناتج.

4- دراسة بعض الخواص الفيزيا - كيميائية لأصناف الشحوم المصنعة

قمنا بدراسة بعض الصفات الفيزيا-كيميائية لأصناف الشحوم المصنعة باستخدام الطرائق القياسية والمتضمنة تحديد كل من: قوامية الشحم والغرز عند الدرجة $25^{\circ}C$ وبعد التشغيل 60 شوطاً ونقطة السقوط والحموضة الحرة (كحمض زيت) %وزناً ومقاومة الشحم للماء والتبخّر عند الدرجة $90^{\circ}C$.

5- التفاتة المستخدمة في الدراسة الريولوجية

أجريت الدراسة الريولوجية باستخدام مقياس اللزوجة ذي القالب الشعري المعدني (الحموي وإبراهيم، 2011) استخدمت ثلاثة قوالب معدنية، كما في الجدول (1):

الجدول (1) أبعاد القوالب الشعرية المستعملة

3	2	1	القالب
64	32	16	L (mm)
2	2	2	D (mm)
64	32	16	L/R

عُيّنَت غزارة تدفق المادة عبر القالب الشعري (Q) التي يحسب من خلالها معدل سرعة القص الظاهرية γ_a وفق العلاقة الآتية (Deri, F. et al., 1985):

$$g_a = \frac{4 \cdot Q}{p \cdot R^3} \quad (1)$$

إذ إن: γ_a - معدل سرعة القص الظاهري (sec^{-1}).
Q - غزارة التصريف (cm^3/sec).

R- نصف قطر القالب الشعري المستخدم (cm).

يُعيّن معدل سرعة القص الحقيقية g_c للمادة المدروسة من خلال إجراء تصحيح رابينوفيتش (Rabinowitsch correction) (Sinthavathavorn, W. et al., 2008; 2009) وفقاً للمعادلة الآتية:

$$g_c = \frac{(3n+1)}{4n} \cdot g_a \quad (2)$$

ويسمى المقدار $\frac{(3n+1)}{4n}$ بتصحيح رابينوفيتش إذ إن: n هي عبارة عن دليل الجريان الذي يعين من منحنيات الجريان (Guo-sheng H., et al., 2006; Ji-Zhao L., 2002) ومن خلال الحمولات يُعيّن الضغط المؤثر (P) الذي أدى إلى توليد سرعة القص وفقاً للعلاقة الآتية:

$$P = \frac{G \cdot 981}{p \cdot R_d^2} \quad (3)$$

إذ إن: R_d - نصف قطر البستون (cm).

G - الثقل المُطبق على البستون (g).

ومن خلال قيم الضغط عند حمولات مختلفة تُعيّن قيم إجهادات القص الظاهرية الموافقة τ_a وفق العلاقة الآتية:

$$t_a = \frac{P \cdot R}{2 \cdot L} \quad (4)$$

إذ إن: τ_a - إجهاد القص الظاهري (Pa).

P - الضغط المُطبق (Pa).

R - نصف قطر القالب الشعري المستخدم (cm).

L - طول القالب الشعري المستخدم (cm).

يُعيّن إجهاد القص الحقيقي t_c من خلال إجراء تصحيحات باكلي (Bagley's Correction) (Bagley, E. B., 1957)، وذلك باستخدام مجموعة من القوالب الشعرية متماثلة القطر ومختلفة الأطوال وفقاً للمعادلة الآتية:

$$t_c = \frac{P_c}{2 \left(\frac{L}{R} + e \right)} \quad (5)$$

إذ إن: t_c - إجهاد القص الحقيقي (Pa).

P_c - الضغط الحقيقي داخل قناة القالب الشعري (Pa).

L - طول القالب الشعري (cm).

R - نصف قطر القالب الشعري (cm).

e - معامل تصحيح باكلي.

تعيّن اللزوجة الحقيقية η_c (N. sec /m²) من العلاقة:

$$h_c = \frac{t_c}{g_c} \quad (6)$$

تعيّن طاقة تنشيط الجريان اللزج عند إجهادات قص ثابتة $E\tau_c$ وسرع قص ثابتة $E\gamma_c$ ، وذلك من خلال إجراء الدراسة عند درجات حرارة مختلفة باستخدام نموذج معادلة أرينوس (Lenk, R.S.,1978; Deri, F., et al., 2010).

$$h_c = A.e^{\frac{E_t}{R.T}}$$

$$h_c = A.e^{\frac{E_g}{R.T}}$$

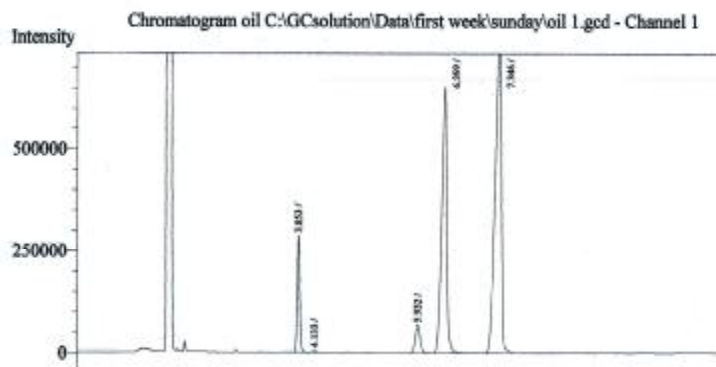
$$\ln h_c = \ln A + \frac{E}{R.T} \quad (7)$$

إذ إن: $E\tau_c$ - طاقة تنشيط الجريان عند إجهاد قص ثابت (J/mol).
 $E\gamma_c$ - طاقة تنشيط الجريان عند معدل سرعة قص ثابت (J/mol).
 R - ثابت الغازات العام ($R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
 T - درجة الحرارة المطلقة ($^{\circ}\text{K}$).
 A - ثابت العلاقة يرتبط بالبنية.
 η_c - اللزوجة الحقيقية (Pa.s).

النتائج والمناقشة

1- تحديد محتوى الحموض الدسمة للزيت المستخدم في عملية التصبن

وكما هو معروف فإنّ تركيب الحموض الدسمة في الزيت النباتي هو من أهم العوامل المؤثرة في استخداماته التجارية.



الشكل (1) كروماتوغرام لتحليل الزيت المستخدم

يشير الجدول الآتي إلى زمن خروج الحموض الدسمة الموجودة في الزيت المستخدم.

الجدول (2) زمن خروج المركبات المحللة

رقم القمّة	اسم المركب	زمن الخروج (دقيقة)
1	$C_{16:0}$ حمض النخيل (Palmitic)	3.853
2	$C_{16:1}$ حمض البالميتوليك (Palmitoleic)	4.133
3	$C_{18:0}$ حمض الشمع (Stearic)	5.932
4	$C_{18:1}$ حمض الزيت (Oleic)	6.399
5	$C_{18:2}$ حمض الكتان (Linoleic)	7.346

بيّنت نتائج التحليل أن النسب المئوية لمحتوى الحموض الدسمة للزيت المستخدم كما يأتي:

حمض النخيل (Palmitic)	$C_{16:0}$	=	[7.77] %
حمض البالميتوليك (Palmitoleic)	$C_{16:1}$	=	[0.19] %
حمض الشمع (Stearic)	$C_{18:0}$	=	[3.47] %
حمض الزيت (Oleic)	$C_{18:1}$	=	[35.59] %
حمض الكتان (Linoleic)	$C_{18:2}$	=	[52.96] %

نلاحظ أن مجموع الحموض الدسمة المشبعة لا تتجاوز 12 %، أمّا الحموض الدسمة غير المشبعة فتتمثل باقي النسبة المئوية، ممثلة في أغلبها بحمض اللينولييك (Linoleic) وحمض الزيت (Oleic).

2- تحديد بعض الثوابت الكيميائية للزيت المستخدم في عملية التصبن:

الجدول (3) بعض الثوابت الكيميائية للزيت المستخدم في عملية التصبن

رقم التصبن	رقم اليود	الحموضة % (مقدرة كحمض الزيت)
192	128	3.75

نلاحظ من الجدول السابق:

- يبلغ رقم التصبن 192 وهو مماثل لرقم تصبن زيت دوار الشمس (يوسف عبد الفتاح، مروان وزملاؤه، 2000).
- يبلغ الرقم اليودي 128، وهذا يشير إلى أن الزيت ينتمي إلى الزيوت نصف الجفوفة (الشعار، محمد علي، 2007) وتشير المراجع أن حمض اللينولييك ينتشر بكثرة في الزيوت النباتية نصف الجفوفة والجفوفة، وتراوح نسبتها بين 30-70 % من مجمل الحموض الدسمة (الشعار، محمد علي، 2007).

- أن نسبة الحموض الدسمة الحرة أقل من 4 %

3-دراسة بعض الخواص الفيزيا - كيميائية لأصناف الشحوم المصنعة

الجدول (4) بعض الثوابت الفيزيا- كيميائية لأصناف الشحوم المصنعة

الاختبار	الشحم المسبق			الشحم الآني			المواصفة القياسية السورية
	%30	%25	%20	%30	%25	%20	
نسبة الصابون الليتيومي							NLGI-2
قوامية الشحم*	NLGI-2	NLGI-1	NLGI-1	NLGI-2	NLGI-1	NLGI-1	
الغرز عند الدرجة 25 C ⁰	267	316	325	268	300	317	265-295
- بعد التشغيل 60 شوطاً	278	328	338	280	312	330	265-295
نقطة السقوط	153	136	128	160	156	148	180
الحموضة الحرة (كحمض زيت) % وزناً	0.4			0.25			0.3
مقاومة الماء	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم
التبخّر عند الدرجة 90 C ⁰	أقل من 1.1 %			أقل من 1.1 %			غير مذكور

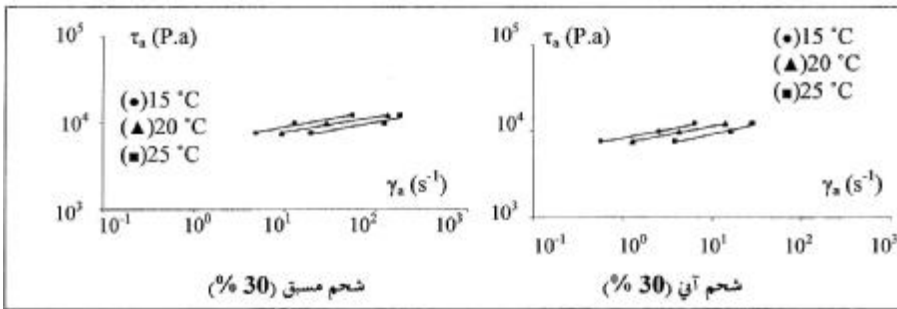
* رقم الغرز يدل على قوام الشحم وعلى مجال استخدامه إذ يحدد لنا نوع الشحم الواجب استخدامه في مجال محدد وتصنف الشحوم وفقاً لرقم الغرز بحسب المعهد الوطني لشحوم التزييق (NLGI) (Johnson M., 2008).

تشير النتائج أن أفضل نوع من الشحم المصنع مقارنة بالمواصفة القياسية السورية 791/ 2008 هو الشحم الآني والمسبق ذو النسبة 30%، لذلك قمنا بدراسة الخواص الريولوجية.

الدراسة الريولوجية

الرسم البياني للجريان

قمنا بدراسة منحنيات الجريان للمادة المدروسة؛ وذلك برسم تحولات إجهاد القص الظاهري τ_a بدلالة معدل سرعة القص الظاهرية γ_a عند درجات الحرارة $15, 20, 25$ °C، وبيّن الشكل (2) ذلك.



الشكل (2) تحولات إجهاد القص الظاهري τ_a بدلالة معدل سرعة القص الظاهري γ_a

يُفيد منحني الجريان السابق في تعيين دليل الجريان (n) الذي يعبر عن مدى انحراف المواد عن السلوك النيوتيني، ويحسب دليل الجريان من خلال ميل المستقيمات في الشكل السابق. ووفقاً للقيم التي تم الحصول عليها لدليل الجريان عند درجات الحرارة المدروسة بحسب العلاقة الآتية:

$$n = \frac{d(\log t_a)}{d(\log g_a)} \quad (8)$$

وبيّن الجدول (5) قيم دليل الجريان n للمادة المدروسة.

الجدول (5) قيم دليل الجريان n عند درجات الحرارة المُطبقة

درجة الحرارة		15	20	20
n	آني	0.197	0.199	0.23
	مسبق	0.193	0.177	0.198

تشير النتائج أن ($n < 1$)، وهو ما يثبت أن المادة المدروسة تنتمي في سلوكها الريولوجي عند الشروط المُطبقة إلى الموائع الشبيهة بالبلاستيك (Tadmor, Z., et al. 2006).

تصحيح المعطيات التجريبية

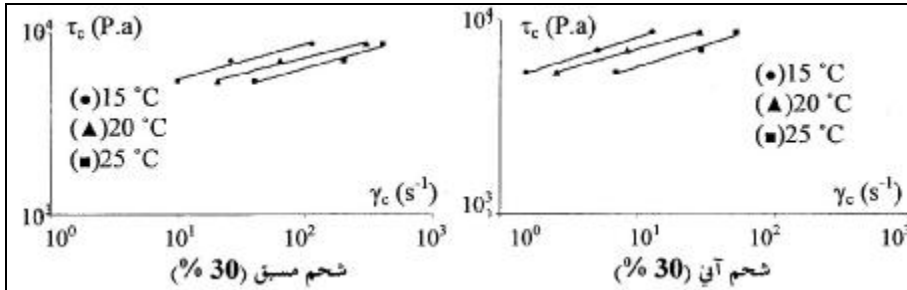
1- تصحيح باكلي (e) وإجهاد القص الحقيقي t_c

وفقاً لطريقة باكلي قمنا بتحديد معامل التصحيح (e). إذ حُسب إجهاد القص الحقيقي بحسب العلاقة (5):

2- تصحيح رابينوفيتش ومعدل سرعة القص الحقيقي g_c

يمكننا اعتماداً على العلاقة (2) حساب معدل سرعة القص الحقيقي g_c للمادة المدروسة.

ومن خلال التصحيحات السابقة رُسمت تحولات إجهاد القص الحقيقي بدلالة معدل سرعة القص الحقيقية كما في الشكل (3):

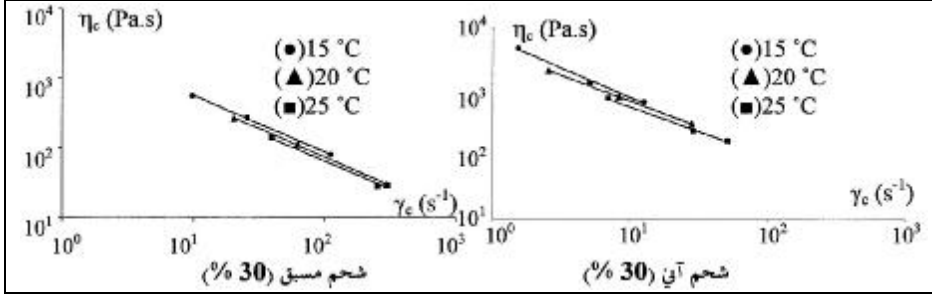


الشكل (3) تحولات إجهاد القص الحقيقي t_c بدلالة معدل سرعة القص الحقيقية g_c

اللزوجة الحقيقية

بعد أن قمنا بحساب إجهاد القص الحقيقي t_c ومعدل سرعة القص الحقيقية g_c يمكننا تعيين اللزوجة الحقيقية h_c وفقاً للعلاقة (6):

يبين الشكل (4) تحولات اللزوجة الحقيقية h_c بدلالة معدل سرعة القص الحقيقية g_c . يمكن الملاحظة من الشكل (4) أن اللزوجة الحقيقية تنخفض مع ازدياد معدل سرعة القص الحقيقية؛ وذلك ضمن المجال المدروس من درجات الحرارة وسرع القص؛ وهذا السلوك يميّز الموائع الشبيهة بالبلاستيك. فعند ارتفاع معدل سرعة القص تنتظم السلاسل البوليمرية بشكل متوازٍ باتجاه الإجهاد المطبق مما يؤدي إلى انخفاض اللزوجة (Montfort, J. P., et al., 1978).



الشكل (4) تحولات اللزوجة الحقيقية h_c بدلالة معدل سرعة القص الحقيقية g_c

معامل السيولة (M.F.I)

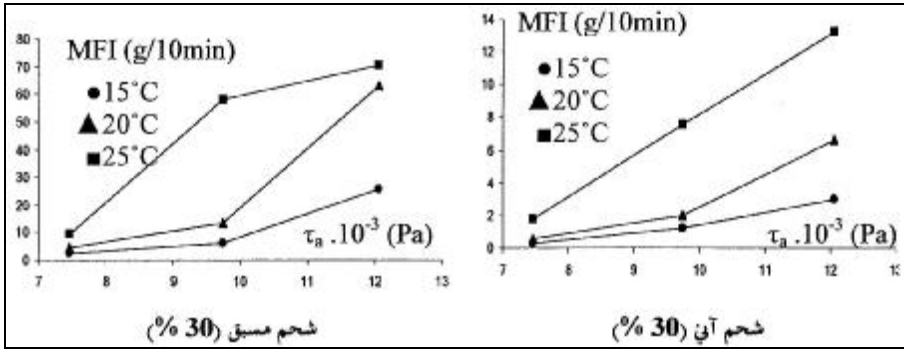
قمنا بتحديد معامل السيولة وفق العلاقة الآتية: [الديري و الحموي ، 2007]

$$M.F.I = 600 \cdot \frac{G_m}{t} \quad (9)$$

إذ إن: G_m - متوسط وزن العينات المتدفقة (g).

t - الزمن اللازم لتدفق العينة (sec).

يبين الشكل (5) تحولات معامل السيولة MFI بدلالة إجهادات القص الظاهرية τ_a المطبقة:

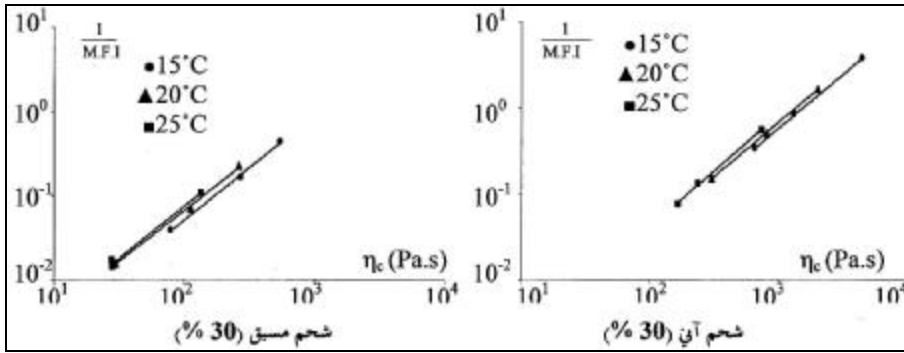


الشكل (5) تحولات معامل السيولة MFI بدلالة إجهادات القص الظاهرية المُطبقة

يلاحظ من الشكل أن معامل السيولة يزداد بارتفاع قيمة إجهاد القص الظاهري وفق تابع أسي محدد يشمل قيم إجهادات القص المُطبقة جميعها، وعند درجة الحرارة المدروسة.

كما يبيّن الشكل (6) تحولات مقلوب معامل السيولة $\frac{1}{M.F.I}$ بدلالة اللزوجة الحقيقية من

أجل حمولات ودرجات حرارة مختلفة.



الشكل (6) تحولات مقلوب معامل السيولة $\frac{1}{M.F.I}$ بدلالة اللزوجة الحقيقية η_c

تمثل تحولات الـ $\frac{1}{M.F.I}$ على المخطط المبين مونيغراماً وحيد التمثيل للزوجية الذي

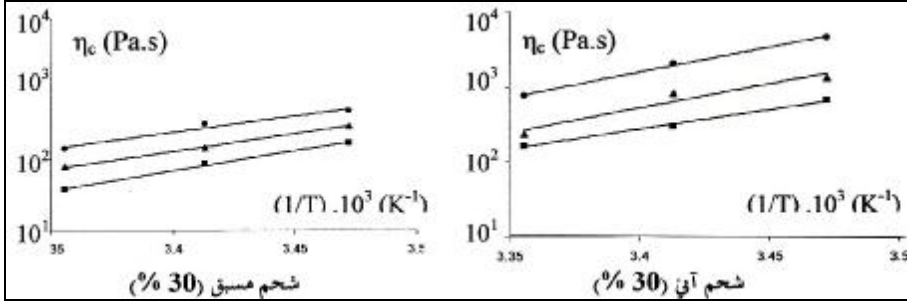
يفيد في تنبؤ سلوكية اللزوجة بدلالة الـ $\frac{1}{M.F.I}$ من أجل الحمولات ودرجات الحرارة

ضمن مجال القياس.

طاقة تنشيط الجريان:

قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة في اللزوجة تحت تأثير إجهادات قص ثابتة؛ وذلك بالاعتماد على علاقة أرينوس (7).

يمثل الشكل (7) تحولات اللزوجة الحقيقية بدلالة مقلوب درجة الحرارة للشحم تحت تأثير إجهادات قص ثابتة:



الشكل (7) تحولات اللزوجة الحقيقية بدلالة مقلوب درجة الحرارة تحت تأثير إجهادات قص ثابتة
 (●) $5,3 \cdot 10^3$ (Pa) (▲) $6,9 \cdot 10^3$ (Pa) (■) $8,5 \cdot 10^3$ (Pa)

نلاحظ من الشكل السابق أن لزوجة الشحم المدروس تنخفض مع ازدياد درجة الحرارة إذ إنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد حركية السلاسل وتنخفض المقاومة بين طبقات المصهور؛ مما يؤدي إلى انخفاض اللزوجة.

تحسب طاقة تنشيط الجريان عند إجهادات قص ثابتة من ميل المستقيمات في الشكل (7)، ويوضح الجدول (5) قيم طاقة التنشيط عند إجهادات قص ثابتة.

الجدول (5) قيم طاقة التنشيط عند إجهادات قص ثابتة E_{τ} (KJ/mol)

τ_c (Pa)	$5,3 \cdot 10^3$	$6,9 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^3$
E_{τ_c} (KJ/mol) الآني	99.60172	124.128	128.7839
E_{τ_c} (KJ/mol) المسبق	88.1284	96.8581	109.246

من المعروف أن طاقة تنشيط الجريان اللزج تعبر عن مدى حساسية لزوجة المادة تجاه تغير درجة الحرارة، فكلما كانت قيمة طاقة تنشيط الجريان أكبر كان تغير اللزوجة بتأثير درجة الحرارة أكبر.

نلاحظ من الجدول (5) أن العلاقة بين طاقة تنشيط الجريان وإجهاد القص هي علاقة طردية إذ تزداد مع ازدياد إجهاد القص، إن النتائج التي تم الحصول عليها هي ما قد تم التوصل إليه وملاحظته في بحث سابق (الحموي و ابراهيم، قيد النشر).

كما تبين أن طاقة تنشيط الجريان للشحم الآني أعلى منها للشحم المسبق أي إن الشحم الآني أكثر حساسية تجاه درجة الحرارة وهذا سيء.

الاستنتاجات

1. يعدّ زيت دوار الشمس المستخدم في عمليات القلي المتكرر مادة جيدة في تصنيع الصابون الليثيوم اعتماداً على محتواه من الحموض وبعض الثوابت الكيميائية التي تميّزه بذلك .
 2. تشير النتائج أن أفضل نوع من الشحم المصنع مقارنة بالمواد القياسية السورية 2008 / 791 هو الشحم الآني والمسبق ذو النسبة 30%.
 3. تظهر قيمة n أنها أقل من الواحد ($n < 1$)، وهو ما يثبت أن المادة المدروسة من فصيلة المواد الشبيهة بالبلاستيك.
 4. تتخفف اللزوجة الحقيقية h_c مع ازدياد معدل سرعة القص الحقيقية g_c ، وهذا ما يميز سلوك المواد الشبيهة بالبلاستيك .
 5. درست تحولات اللزوجة بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة لتعيين طاقة تنشيط الجريان بالاعتماد على علاقة أرينوس إذ تعبر طاقة التنشيط على مدى حساسية لزوجة الشحم تجاه تغير درجة الحرارة .
- وقد تبين ان العلاقة بين طاقة تنشيط الجريان وإجهاد القص هي علاقة طردية، إذ تزداد مع ازدياد إجهاد القص، كما تبين أن طاقة تنشيط الجريان للشحم الآني 30% أعلى منها للشحم المسبق 30%، أي إن الشحم الآني أكثر حساسية تجاه درجة الحرارة .

المراجع REFERENCES

- الحموي، منال. إبراهيم، باسلة. 2013. دراسة سلوكية الشحم الليتيومى في الحالة الساكنة، منشورات مجلة جامعة دمشق قيد النشر
- الحموي، منال. إبراهيم، باسلة. 2011. دراسة سلوكية الفازلين الأبيض المستخدم في الصناعات الصيدلانية ومستحضرات التجميل في الحالة الراكدة، منشورات مجلة جامعة دمشق المجلد 27-العدد 1.
- الديري، فواز. الحموي، منال. 2007. الغرويات والجزينات الضخمة (نظري)، منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم
- الشعار، محمد علي 2007، مكونات الزيوت النباتية، المؤتمر العربي الدولي السادس للزيوت والدهون الغذائية، قسم الهندسة الغذائية - جامعة البعث - حمص - سورية.
- يوسف عبد الفتاح، مروان وأحمد، محمد آصف. 2000. مذكرة العملي لمقرر الزيوت والدهون الغذائية، جامعة الملك سعود، كلية الزراعة، قسم علوم الأغذية.
- الخالد، يحيى. 2010. الطرق الأساسية في تحليل الأغذية والمياه، دار الرسالة العالمية 153 - 186
- ايفانوف، ك. كوربنيف، م. بوزباشيف، ف. 1974. هندسة وصناعة تكرير البترول، ترجم في دار مير، دار مير للطباعة والنشر، موسكو.
- بروسكوريكوف، ف. درابكين، أ. 1987. كيمياء البترول والغاز الطبيعي، ترجمة عيسى مسوح، دار مير للطباعة والنشر، موسكو.
- الموسوعة العربية، المجلد السادس، العلوم التطبيقية، الصناعة، التزييق www.arab-ency.com
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Lubricant> Lubricant, from Wikipedia, the free encyclopedia
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Rheology> Rheology, From Wikipedia, the free encyclopedia.
- Anonymous. 1990. Fatty acids in oil and fats. In: AOAC Official Methods of Analysis, 15th Edn, Vol.2, (ed. Helrich K), pp. 963-964, Virginia.
- Bagley, E. B., 1957. End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene, J. Appl. Phys., V.28 , pp. 624-627.
- Bartels, T., *et al.*, 2005. Lubricants and Lubrication" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Deri, F. Hamad, K. Kaseem, M. 2010. Rheological and mechanical properties of PLA/PS polymer blend, Polymer Bulletin V.65, pp. 509 – 519.
- Deri, F. Genillon, R. May, J. F. 1985. Étude des propriétés rhéologiques des mélanges de polypropylène-polystyrène et de polystyrène-polyéthylène basse-densité, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, V. 134, pp. 11–22.
- Guo-sheng, H. Biao-bing, W. Feng-zhen, G. 2006. Investigation on the rheological behavior of nylon 6/11 Materials Science and Engineering: A, V. 426, pp. 263-265.
- Grasshoff, H. D., 1976. Lithium Soap Lubricating Grease, U.S. Patent.
- Hobson, G. d. Dawtrey, S. 1975. Lubricating Greases, Modern Petroleum Technology; 4th Edition reprinted , Chapter 21: 762-781.

- Ji-Zhao, L. 2002. The elastic behavior during capillary extrusion of LDPE/LLDPE blend melts, *Polymer Testing*, V. 21, pp. 69-74.
- Johnson, M. 2008. *Understanding Grease Construction and Function, Tribology and lubricating Technology*.
- Lenk, R. S. 1978. *Polymer rheology*, Applied Science Publishers Ltd., London, 375 pp.
- Montfort, J. P. Marin, G. Arman, J. Monge, Ph., 1978. Blending law for binary blends of fractions of linear polystyrene. *Polymer*, V. 19 pp. 277-284.
- Sebenik R. F. *et al.*, 2005. Molybdenum and Molybdenum Compounds in *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Ships, N. 1999. *Technical manual, Lubricating Oils, Greases, Specialty Lubricants, and Lubrication Systems*1, Chapter 262.
- Sinthavathavorn, W., Nithitanakul, M., Grady, B. P., Magaraphan, R. (2008). Melt Rheology of Low-density polyethylene/polyamide 6 using Ionomer as a Compatibilizer. *Polymer Bulletin*, V. 61, No. 3, pp. 331-340.
- Sinthavathavorn, W.; Nithitanakul, M.; Grady, B. P. and Magaraphan, R. (2009). Melt Rheology and Die Swell of PA6/LDPE Blends by using Lithium Ionomer as a Compatibilizer. *Polymer Bulletin*, V. 63, No. 1, pp. 23-35.
- Tadmor, Z. Gogos, C. G. 2006. *Principles of Polymer Processing* John Wiley & Sons.